



収差補正透過電子顕微鏡の進展と材料研究応用への展望

Recent Progress of Aberration-Corrected Transmission Electron Microscopy and Its Application to Materials Research

東京大学大学院工学系研究科
マテリアル工学専攻 准教授

阿部英司
Eiji Abe

東京大学
総合研究機構

幾原雄一
Yuuichi Ikuhara

島根大学
総合科学研究支援センター

林 泰輔
Taisuke Hayashi

1 電子顕微鏡の新たな革命 —収差補正技術

近年、電子顕微鏡の性能に著しい進展がみられた。これは、電子顕微鏡発祥の地であるドイツから再びもたらされた革命的技術—「磁場レンズ球面収差補正装置」によって成し遂げられ¹⁾、頭打ちの感があった分解能が今世紀に入って飛躍的に向上したことによる(図1)^{2,3)}。図1における前世紀末辺りまでの性能向上は、主に日本が開発した超高压電子顕微鏡が先導していたが、電子の加速電圧を大きくし(>~100万ボルト)その波長を短くするという方法では、なかなか0.1nmの壁を越えることはできなかった。また、高加速電圧に頼る高分解能化は、結果として非常に高いエネルギーを持つ電子ビームを用いるため、比較的原子結合が強いとされる無機材

料でさえも観察中の試料損傷がしばしば生じ、正しい構造・状態を導けないというジレンマに陥ってしまっていた。ここで図1に目を戻し、光学顕微鏡の時代へとさかのぼると、その分解能が1 μ m程度で飽和していることに気づく。これは、可視光波長(380~750nm)の回折原理による限界値に相当する。物質波(ド・ブROI波)の概念に基づき、100万ボルト程度で加速された電子の波長を見積もると、実に1pm(pm:10⁻¹²m)のオーダーにまで達していることが導かれる。すなわち、0.1nmという値は原理的分解能からまだ2桁もかけ離れているのである。電子顕微鏡の分解能は、磁場レンズの性能、特に球面収差によって著しく制限されており、その解決は電子顕微鏡研究者の長年にわたる悲願であった。

電子顕微鏡における「レンズ」は、ソレノイド(導線を巻き付けたコイル)磁場による電子収束効果(図2上段)が、光学系における凸レンズと等価な作用を持つことを利用する。凸レンズが入射波を正しく伝達する範囲(レンズ開口)を十分に大きくすることで、その分解能が回折限界である波長程度にまで達することが可能となる。しかしながら、凸レンズの端側を通過する波は、焦点面における理想収束位置からのずれが大きくなるため(図2下左段)、正しく伝達される範囲は制限されてしまう。このずれをもたらしのがレンズの球面収差(係数:Cs)である。球面収差の影響はレンズの端側、すなわち大きな収束角 α で伝播される波ほど顕著となり、その理想収束点からのずれはCs α^3 に比例することが知られている(光学では、球面収差は3次の収差と定義される)。通常の光学系では、凹レンズと組み合わせることによって球面収差は効果的に補正される(図2右下段)。電子顕微鏡のレンズも凹レンズで補正できればよいのだが、電子入射軸に対して回転対称である磁場レンズ(図2上段)では、基本的に凸レンズしか作れない。非軸対称な多極子レンズを多段に組み合わせることで、総じて凹レンズ作用の発生が可能なのは1940年

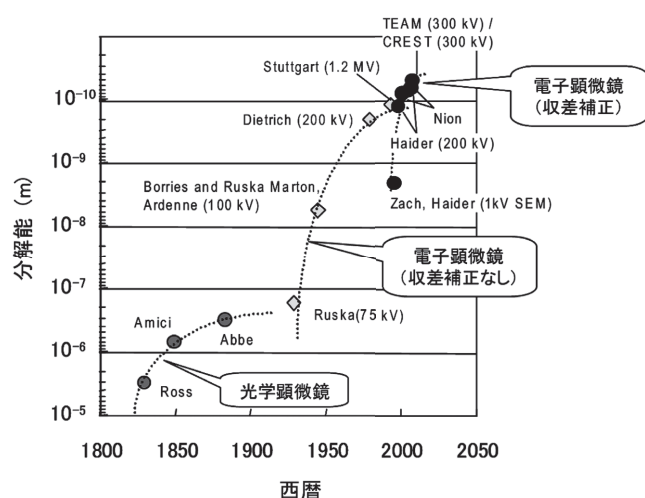


図1 光学顕微鏡から電子顕微鏡にわたる分解能の発展史^{2,3)}
図中、添え字は開発者あるいはプロジェクト名、括弧内は加速電圧を表す。

代から理論的に与えられていたのだが、その構造は複雑を極める。例として図3に4極子－8極子型の収差補正機⁴⁾を示すが、複数のレンズから構成される多段構造を持つことが一目瞭然であろう。各々の多極子レンズにより、入射ビームを歪ませては元に戻す、といった過程を複数回繰り返し、ようやく球面収差は補正される。この間、多段レンズの各磁極一つ一つを相関させながら、極めて高い精度で制御しなければならない。それまでの電子顕微鏡が、基本的には一つのレンズ(図2上段)のみを制御・調整すればよかったことを思えば、収差補正レンズが要求する制御レベルは極めて複雑かつ高度で

ある。それゆえ、多数の名だたる電子光学研究者・技術者が挑んできたにもかかわらず、長いあいだ収差補正機による分解能向上が果たされることはなく、もはやその実現は不可能であろうとの悲観的展望もなされつつあった。最終的には、ドイツのRoseがトランスファーレンズの挿入という見事な着想によりレンズ設計にブレークスルーをもたらした⁵⁾、それを教え子のHaiderが実機開発する形で1995年、収差補正機は実現に至った¹⁾。彼らの成功の背景には、多段レンズの光学調整を行うコンピューター性能が近年に著しく進展したことや、磁極材品質等の周辺基盤技術が向上したことが挙げられる。しかし、収差補正技術の完成は、複数世代にわたる大学での継続的基礎研究があったからこそ成し得たことは、ここで改めて強調しておきたい。この辺りの収差補正開発にまつわる状況は拙著³⁾を、さらに収差補正技術の詳細を知りたい方は専門的な解説^{6,7)}を参照頂きたい。

2 走査透過型電子顕微鏡法(STEM)

収差補正機の出現以降、これまで到達し得なかった分解能での局所解析が可能となってきた。特に、1Å以下にまで絞り込んだ収束電子ビームを走査プローブとして用いる走査透過型電子顕微鏡(STEM:図4)が、従来TEM法に替わる高分解能法として急速な拡がりをみせている⁸⁾。STEM法は、収束電子ビームを試料上で走査させ、試料各位置からの透過電子強度を二次元マッピングする結像法である。形像に透過電子を用いる点はTEM法と同様であり、ビームを走査する手法はSEM法に類似する。STEM法そのものは古くからあるが、LaB₆電子銃からの熱電子を用いる機器が主流であった時代、

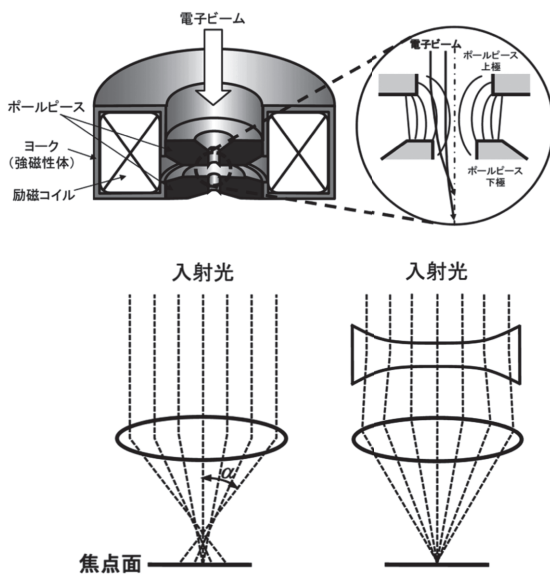


図2 (上段) 磁場レンズの断面模式図
(下段) 凸レンズの球面収差と、凹凸レンズ組み合わせによる補正の模式図

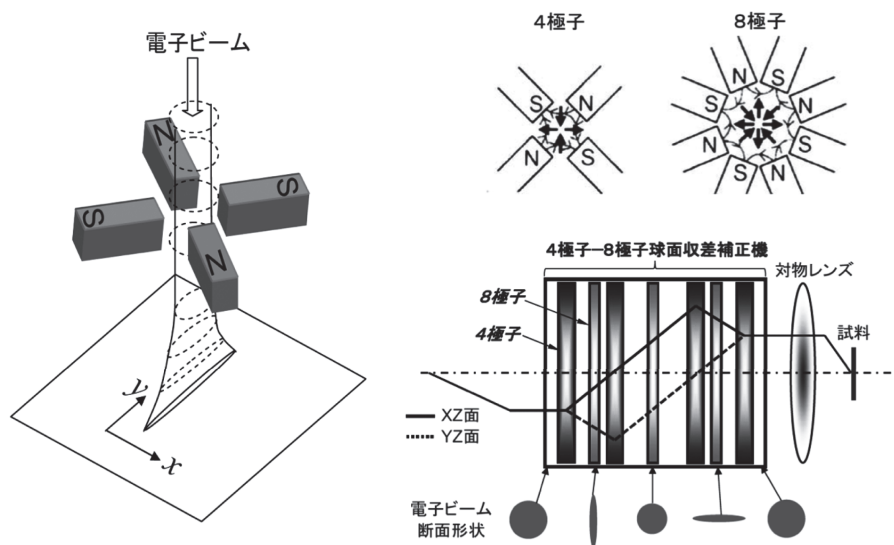


図3 (左) 非軸対称4極子レンズによる入射電子ビームの偏向効果
(右) 4極子－8極子レンズの発散・収束作用と、多段レンズ構成による収差補正効果

STEMの分解能はせいぜい10nm程度にとどまり、その機能はあくまでTEMに付随する補助的な手法としての認識が強かった。しかし、1990年代の電界放射型電子銃、2000年以降の収差補正レンズの普及に伴い、STEMの分解能が飛躍的な向上を遂げた。STEM法が広く普及するきっかけとなったのは、何と言っても環状検出器と組み合わせた高角散乱暗視野結像法 (HAADF) であろう⁹⁾。非常に高角散乱領域 ($\sin \theta / \lambda > \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$) へと検出器を設定すると、その散乱強度は原子番号Zのおおよそ2乗に比例するコントラスト (Zコントラスト) が得られるため、構造中の重元素位置を直ちに知ることができる。STEM-HAADF結像の利点としてもう一つ強調しておきたいのは、原子位置がほぼ常に輝点として結像 (非干渉結像¹⁰⁾ と呼ばれる) されるため、構造を読み誤る危険性が格段に抑えられることである。従来のTEM高分解能原子像では、原子位置が黒なのか白なのか、異相界面近傍に現れる異常コントラストはどこまでが虚像なのか、その詳細解釈には常にシミュレーションとの対応が必要とされたことを考えると、STEM-HAADF像は極めて直感的な解釈が許されと言える。

図5はZnとYを数原子%含むMg合金中の結晶粒から得た、比較的低倍の明視野TEM像およびHAADF-STEM像で

ある¹¹⁾。このMg合金は極めて優れた機械的特性を実現したが、微量添加したZnとYの役割が分かっていなかった。HAADF像 (図6 (b)) から直ちに、ZnとYがランダムな固溶状態ではなく、微細ラメラ状の秩序を有して分布していることが分かる。さらに原子分解能での観察から、原子の積層秩序 (stacking order) と元素規則秩序 (chemical order) がシンクロした興味深い長周期構造となっていることが判明したのである。このような構造を、従来のTEM観察から導き出すことはほぼ不可能であったと言えよう。このシンクロ型長周期構造^{11,12)} の特異な変形機構 (キンク変形) が本Mg合金の強化機構に大きく寄与していることから、長周期相をベースとするMg合金の実用化研究に弾みがつくとともに、現在の新学術領域研究へと発展している¹³⁾。図6は、Yを微量ドープしたアルミナの粒界から得たHAADF-STEM原子像である¹⁴⁾。アルミナ多結晶材のクリープ特性が微量のYドープにより顕著に改善されるのはどうしてなのか、この問いに対する明瞭な答えをSTEM像が与えてくれている。未ドープ材の粒界構造と比較して、ドープ材では明らかに粒界特定サイトが顕著なZコントラストを呈しており、Y原子の粒界偏析挙動が原子レベルで明らかである。この像を基に、Yの侵入サイト情報までを含めた粒界の原子構造モデルが構築され、第一原理計算による検討を通して、Yドープにより粒界結合が強化されるとの知見を得るまでに至っている¹⁴⁾。もちろん、このようなドープ原子位置を含む粒界構造解析を、従来の高分解能TEM法で行うことは極めて困難である。

非鉄材料ではごく当たり前のように行われる原子像観察

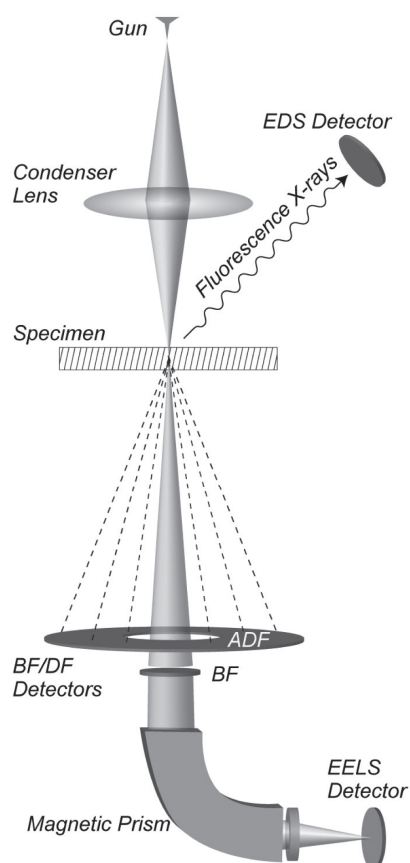


図4 STEM法とEDS/EELSの模式図

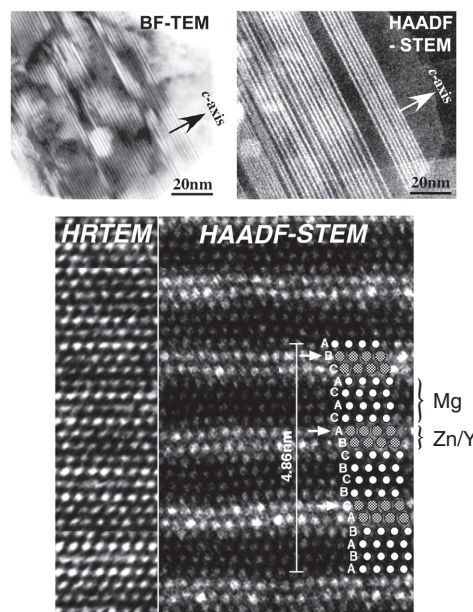


図5 (上段) Mg₉₇Zn₂Y₁合金の明視野TEM像とHAADF-STEM像¹¹⁾
(下段) Mg-Zn-Y長周期構造のHRTEM像とHAADF-STEM原子像

だが、一般に鉄鋼材料となるとその事例が途端に減少する。その大きな理由の一つに、鉄鋼材料は強磁性のフェライトもしくはマルテンサイトが中心であり、高分解能観察のための光学調整が容易でなかったことが挙げられよう（電子ビームは帯電粒子であり、局所磁場によるローレンツ力によって大きく偏向してしまう）。収差補正以降の装置では、手作業ではもはや不可能な多段レンズ群の光学調整を行うため、コンピューターによる自動化が格段に進歩している。すなわち、従来は特定研究者の職人芸との認識が強かった高分解能観察法だが、もはやそのような特殊スキルを必要とせずとも原子像の取得が可能となった。図7は最先端装置を用いて α -Fe結晶から取得したHAADF-STEM像であるが、原子位置が明瞭に分解されている¹⁵⁾。

STEMの利点は、特性X線分光 (EDS) や電子エネルギー損失分光 (EELS) のような分光分析との組み合わせでも大いに

発揮される。極めて微小な電子ビームを走査するため、当然のことながらSEMでは到達困難なスケール域でのスペクトルマッピングが可能となる。図8はオーステナイトステンレス鋼 (SUS304) とマルテンサイト鋼 (SCM415) からなる複層鋼板の界面をSTEM-EDS解析した例である¹⁶⁾。この異種材界面は、圧延後1000℃で数分間保持（その後水焼入れ）するだけで強固な接合界面となるが、その形成機構が明らかとなった。図8で注目すべきは、(b)、(c)の元素マッピングに表れた10～50nm程度の SiO_2 微細粒子の並びである。これらは一見、界面近傍のマルテンサイト粒内に生成しているようであるが、SiやOの由来を考えると、圧延直後の初期界面付近に偏在していたと考えるのが妥当である。すなわち、 SiO_2 微細粒の横並び位置が熱処理前の初期接合界面をトレースしており、その後の焼鈍—急冷処理の結果として、これら微細粒がマルテンサイト粒内に取り込まれたと考えられる。以上か

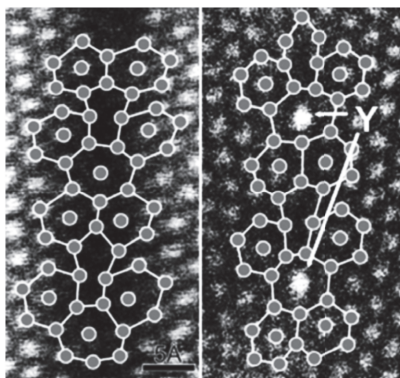


図6 アルミナ粒界のHAADF-STEM像¹⁴⁾
(左) 未ドーブ材 (右) Yドーブ材

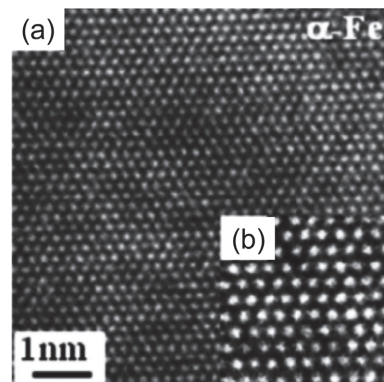


図7 (a) 収差補正STEM機により得た α -Feの[111]入射高分解能像¹⁵⁾
(b) 拡大像

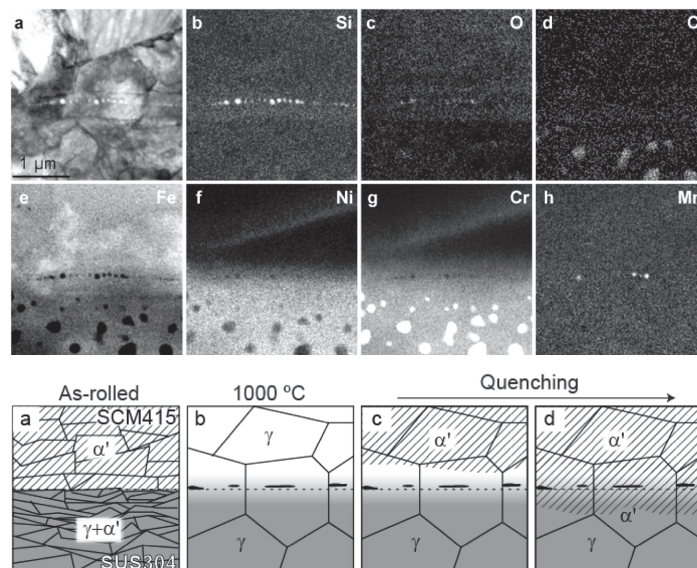


図8 (上段) SUS304/SCM415の界面領域における (a) STEM明視野像と (b)–(h) 対応する領域のSi, O, C, Fe, Ni, Cr, Mn分布¹⁶⁾
(下段) SUS304/SCM415界面における熱処理中の相変態を表す模式図¹⁶⁾

ら、図8の模式図を示すような界面接合プロセスが導き出された¹⁶⁾。このプロセスを裏付けるように、Ni、Cr分布のなだらかな組成傾斜(図8(f)、(g))、狭いバンド領域(～数 μm)におけるCの急峻な化学ポテンシャル分布に起因する微細カーバイドの形成(図8(d)、(g))等が実際に確認されている。STEM結像とEDSマッピングの効果的な併用により、界面組織と対応づけた元素分布を多角的に解析することで、界面強度を実現する相変態機構を解明することができている^{16,17)}。

3 今後の展望 —材料開発へとつながる計測を 目指して

収差補正レンズ開発から十数年を経てその技術がほぼ確立した現在、最先端STEM機を用いて国内外から続々とデータが出てきている。最近の傑出した報告として、グラフェンと同型構造をもつBN単原子シートのSTEM-HAADF観察が挙げられる¹⁸⁾。そこでは、単原子からの散乱強度を基にBとNが明瞭に識別されるとともに、不純物としてシートに付着したCやO原子までもが同時に検出されている。まさに“Atom-by-atom”分析であり、Nature誌の表紙を飾るほどのインパクトを与えている。「原子一つ」からの究極の分光分析もごく最近報告され¹⁹⁾、未結合手を持つグラフェン端のC原子からのEELスペクトル形状が、6員環を構成するC原子のそれとは明らかに異なることが示された。収差補正機の進展は、STEMのHAADF結像のみならず、明視野(BF)結像へと再び注目する機会ももたらしている。通常のSTEM-BE結像とはやや異なり、収差補正後の大きな透過ビームディスクに環状検出器を挿入するため、Annular Bright Field (ABF) 結像と呼ばれる²⁰⁻²²⁾。ABF法は軽元素観察に極めて高感度となることが特長で、水素化物結晶中の水素原子(コラム)を捉えるまでに至っている^{22,23)}。重元素観察を得意とするHAADF結像を補完することからも、たいへん意義深い結像法であると言える。その他、多数の際だった報告が続々となされているが、これらは最近刊行されたSTEMの本に基礎から応用例までよくまとめられている²⁴⁾。

上記のような極限の観察例を列記すると、収差補正による電子顕微鏡の高度化は、結局のところ一部の専門家限定の装置となっただけではないか、との感を強くする読者諸氏が多いことと思われる。そう言った意味ではここからが本題となるが、収差補正機の効果は、電子顕微鏡そのものの汎用性を著しく高めた点にもあることを、ぜひ本会員諸氏に認識頂きたい。先述のように、収差補正電子顕微鏡の調整はコンピューターによる自動方式であり、従来のような職人的技術はもはや必要とされない。すなわち、専門家に限らずとも技術的に

は電子顕微鏡の操作が格段に容易となっている。また、収差補正による電子ビーム輝度の1～2桁の向上は、分光分析効率の大幅な改善をもたらし、従来は一日仕事であった測定が数分～数時間程度で行えるようになった。実際、ナノスケールでの故障解析が不可欠な半導体製造の現場では、生産ラインに隣接して収差補正電子顕微鏡を設置し、生産プロセスと同期してリアルタイムに近い状態で解析を進めるまでにきている。装置設置場所の床振動等の環境も、装置性能そのものが格段に向上した現在では、さほど厳しい設定でなくとも十分に従来を凌ぐ分解能(原子レベルすらも可)が達成できるからである。こういった背景もあり、国内での収差補正顕微鏡の導入が大学や国立研究所に先行して、汎用性を重視する企業研究所において進められたのは特筆すべき出来事であった。収差補正技術は、電子顕微鏡の最高性能を高めただけでなく、汎用装置として成熟する機会ももたらしたのである³⁾。

鉄鋼材料設計・プロセスに携わる研究者・技術者の多くは、ごく微量でも鋼の組織形成に大きな影響を与えるボロン(B)や炭素(C)が「実際の材料中でどのような分布をとっているのだろうか?」と思った経験があるはずである。今こそ、近くの分析屋の同僚に相談をもちかけてみてはどうか。わずか数年前には無下もなく「無理だ」と突っぱねられたレベルの分析が、今では十分に検討可能となっていることが大いに期待できるからである。例えば、粒界に微量偏析したBをSTEM最先端機で捉えようとする試みは、企業研究所においてすでかなりの段階にまで進んでいる¹⁵⁾。また、民間での依頼分析業務でも収差補正電子顕微鏡の環境が着々と整いつつある。計測精度の飛躍的な向上は常に新たな発見をもたらしてきたことは、歴史の教えるところである。すでに十分な微視的理解がなされたと考えられている(思いこんでいる?)鉄鋼材料においても見落とされていたミクロ因子はないか、もう一度問題点をおさらいしてみる価値は十分にあらう。産学官連携が効果的に機能し、日本のお家芸と言われる「電子顕微鏡」と「鉄鋼材料」の2分野である。両分野間のやり取りをより一層密にすることによって、新たな鉄鋼材料への開発へとつながるブレークスルーが訪れることを期待してやまない。他の追随を許さない高品質・高性能の材料開発こそが、日本が世界をリードし続けるための最大の課題である。

参考文献

- 1) M.Haider, S.Uhlemann, E.Schwan, H.Rose, B.Kabius and K.Urban : Nature, 392 (1998) , 768.
- 2) D.A.Muller : Nature Mater., 8 (2009) , 263.
- 3) 阿部英司 : 科学技術動向, (2010) 116, 9.
<http://www.nistep.go.jp/achiev/ftx/jpn/stfc/stt116j/report1.pdf>

- 4) O.L.Krivanek, N.Dellby and A.R.Lupini: Ultramicroscopy, 78 (1999)
- 5) H.Rose: Optik, 85 (1990), 19.
- 6) 沢田英敬, 三宮工, 細川史生: セラミックス, 40 (2005), 908.
- 7) 岡山重夫: 応用物理, 76 (2007), 1142.
- 8) 阿部英司: 応用物理, 79 (2010), 293.
- 9) S.J.Pennycook and L.A.Boatner: Nature, 336 (1988), 565.
- 10) S.J.Pennycook and D.E.Jesson: Phys. Rev. Lett., 64 (1990), 938.
- 11) E.Abe, Y.Kawamura, K.Hayashi and A.Inoue: Acta Materialia, 50 (2002), 3845.
- 12) E.Abe, A.Ono, T.Itoi, M.Yamasaki and Y.Kawamura: Phil. Mag. Lett., 91 (2011), 690.
- 13) 新学術領域研究 (平成23年度～平成27年度), シンクロ型 LPSO 構造の材料科学一次世代軽量構造材料への革新的展開－
- 14) J.P.Buban, K.Matsunaga, J.Chen, N.Shibata, W.Y.Ching, T.Yamamoto and Y.Ikuhara: Science, 311 (2006), 212.
- 15) 重里元一, 谷口俊介, 杉山昌章, 池松陽一: 新日鉄技報, 390 (2010), 8.
- 16) T.Hayashi, E.Abe, T.Hara and Y.Ikuhara: ISIJ Int., 49 (2009), 1406.
- 17) T.Hayashi and E.Abe: ISIJ Int., 50 (2010), 272.
- 18) O.L.Krivanek, M.F.Chisholm, V.Nicolosi, T.J.Pennycook, G.J.Corbis, N.Dellby, M.F.Murfitt, C.S.Own, Z.S.Szilagyi, M.P.Oxley, S.T.Pantelides and S.J.Pennycook: Nature, 464 (2010), 571.
- 19) K.Suenaga, M.Koshino: Nature, 468 (2010), 1088.
- 20) E.Okunishi, I.Ishikawa, H.Sawada, F.Hosokawa, M.Hori and Y.Kondo: Microsc. Microanal., 15 (Suppl 2) (2009), 164.
- 21) 柴田直哉, フィンドレイ スコット, 幾原雄一: 顕微鏡, 46 (2011), 55.
- 22) R.Ishikawa, E.Okunishi, H.Sawada, Y.Kondo, F.Hosokawa and E.Abe: Nature Mater, 10 (2011), 278.
- 23) S.D.Findlay, T.Saito, N.Shibata, Y.Sato, J.Matsuda, K.Asano, E.Akiba, T.Hirayama and Y.Ikuhara: Appl. Phys. Express, 3 (2010), 116603.
- 24) Scanning Transmission Electron Microscopy, ed. by S.J.Pennycook and P.D.Nellist, Springer-Verlag, (2011)

(2011年9月26日受付)